Beitrag zur Kenntnis der Oxyazofarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

STANISLAUS MESSING

Warschau.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0017

Meinen lieben Eltern als Zeichen der kindlichen Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Mülhausen i/E., 15. Juni 1895.

Vorliegende Arbeit wurde im Oktober des Jahres 1894 im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen i/E. begonnen und fand daselbst im Juni 1895 ihren Abschluss.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Emilio Nœlting, auf dessen Anregung die Arbeit unternommmen wurde, für das stete Interesse und für die Unterstützung, die er mir während dieser Arbeit und während der Dauer meiner Studien zu teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Beitrag zur Kenntnis der Oxyazofarbstoffe.

[Zusammenhang zwischen Konstitution und Färbevermögen derselben.]

Aus der Thatsache, dass häufig die gefärbten Kohlenstoffverbindungen in ihrer prozentischen Zusammensetzung sich nur wenig oder gar nicht von anderen, farblosen unterscheiden, lässt sich der Schluss ziehen, dass nur die Struktur derselben in einem Falle die Färbung, in anderem die Farblosigkeit bedingt; durch genauere Kenntnis der Konstitution solcher Verbindungen kann man in der That auf gewissen Zusammenhang zwischen dem Färbevermögen und chemischer Konstitution zu schliessen.

Graebe und Liebermann sprachen zuerst die Ansicht aus, [Berl. Ber. I. 106] dass in gefärbten Verbindungen eine innige Bindung zwischen den farbgebenden Gruppen vorhanden ist und dass durch Lockerung derselben unter dem Einflusse des nascierenden Wasserstoffs farblose Verbindungen entstehen; so ist z. B.:

Chinon $C_6H_4\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ gelb, Azobenzol $\begin{matrix}C_6H_5-N\\C_6H_5-N\end{matrix}$ rotgelb und beide liefern durch Reduction farblose Verbindungen:

Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$

Hydrazobenzol $\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH\\|\\C_6H_4\cdot NH\end{matrix}$

Interessant ist der Unterschied in der physiologischen Wirkung, welcher der Übergang der einfachen in doppelte und dreifache Bindung zwischen zwei

O. N. Witt [Berl. Ber. 9. 552] stellte später folgende Theorie über das Wesen der Farbstoffe auf: für die Umwandlung eines farblosen Kohlenwasserstoffs in eine gefärbte Verbindung ist die Einführung gewisser farbtragender Atomgruppen erforderlich, die nach Witt's Vorschlag als Chromophore[1]) bezeichnet werden; so ist Benzol farblos, durch Einführung aber einer bis drei Nitrogruppen bekommt man in steigendem Masse gefärbte Nitrobenzole; durch Einführung einer Azogruppe erhalten wir das rotgelbe Azobenzol. Diese Chromogene[2]) besitzen aber ein geringes Färbevermögen und erst durch Aufnahme salzbildender Gruppen gehen sie leicht in Farbstoffe über; so geht das Chromogene Nitrobenzol durch Einführung einer Hydroxylgruppe in einen gelben Farbstoff, — Pikrinsäure — über; das Azobenzol wird durch Eintritt einer Amidogruppe ebenfalls zu einem gelben Farbstoffe — dem Anilingelb; die Gruppen NH_2, OH werden als «Auxochrome» bezeichnet, zu welchen auch die Sulfo- und Carboxylgruppen zugerechnet werden. Da die beiden letztgenannten Gruppen dem Chromogen oft nur saure Eigenschaften verleihen, ohne das Färbevermögen derselben in hohem Grade zu beeinflussen, werden sie deshalb auch oft als «Salzbildner» bezeichnet; es kommt ihnen dann wohl die Rolle zu, die Vereinigung des Farbstoffs mit der Faser zu vermitteln.

Kohlenstoffatomen ausmacht. So sind Allylsenföl, Acrolein, Crotonaldehyd weit giftiger als die zugehörigen gesättigten Verbindungen. Während Äthylamin ungiftig ist, ist Venylamin giftig:

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_2 \\ | & \| \\ CH_2 \cdot NH_2 & CH \cdot NH_2 \end{array}$$

Während das fast ungiftige Cholin durch Verlust von ein Molekül Wasser zum giftigen Neurin, mit doppelter Bindung wird, wird letzteres noch giftiger, durch Verlust zweier H Atome, wobei Acetenyltrimethylammoniumhydrosyd, ein Körper mit dreifacher Bindung entsteht:

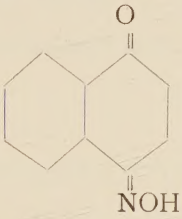
$$\begin{array}{lcll} CH_2 \cdot CH_2OH & & CH{=}CH_2 & & C{\equiv}CH \\ | & \rightarrow & | & \rightarrow & | \\ N(CH_3)_3\,OH & & N(CH_3)_3\,OH & & N(CH_3)_3\,OH. \end{array}$$

[1]) Witt zählt in seinem Werke: Chemische Technologie der Gespinnstfasern, 18 Chromophore auf [2. Lieferung, S. 361].

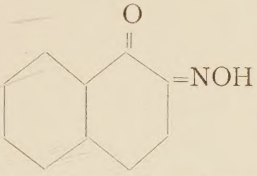
[2]) Da durch Substitution eines einzelnen Wasserstoffatoms in einem Benzolring, oder durch Verkettung zweier Benzolkerne durch ein zweiwertiges

St. v. Kostanecki machte zuerst auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und beizfärbenden Eigenschaften der Farbstoffe aufmerksam und stellte folgende Thatsachen fest: [Berl. Ber. 20.3146; 21.3109; 22.1347].

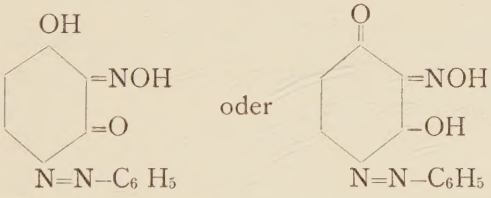
1⁰ Nitrosophenole sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie Orthochinonoxime sind. So



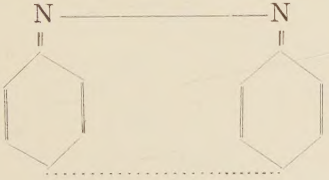
zieht nicht auf Beizen, während



eine Färbung erzeugt. Nitrosophenylazoresorcin zieht auf metallische Beizen:

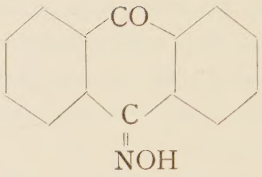


Radikal, wenig oder gar nicht gefärbte Verbindungen entstehen, so ist es auffallend, dass Azobenzol eine stark gefärbte Verbindung und ein starkes Chromogen ist. Dies, sowie die Leichtigkeit, mit welcher Azobenzol und das Hydrazobenzol in ein Derivat des Diphenyls übergeführt wird, führt *Nietzki* zur Annahme, dass zwischen beiden Benzolkernen eine Art loser Bindung vorliege; es lässt sich durch folgende Formel interpellieren:

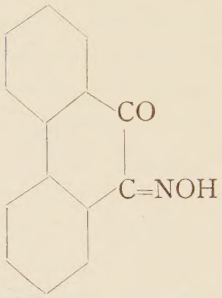


nach welcher Azobenzol als «chinonartiges» Derivat aufgefasst werden kann. [Chemie der org. Farbstoffe. 2. Aufl., Seite 12.]

Antrachinonmonoxim

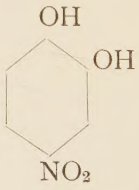


färbt nicht an, während Phenanthrenchinonoxim

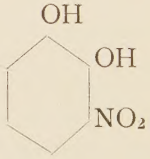


zieht auf Eisen grün, Kobalt — braunrot, Nickel — braungelb, Eisenoxydul — grün, Eisenoxyd — schmutzigbraun. Auch Retenchinonoxim [Bamberger, Hooker. Annal 229.122] färbt Eisenbeizen grün, obgleich schwächer als Phenanthrenchinonoxim.

2^0 Phenolartige Farbstoffe ziehen auf oxydische Beizen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in ortho-Stellung besitzen. So färbt Nitrobrenzcatechin

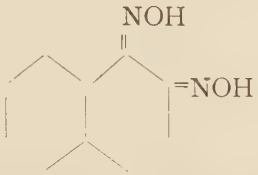


Aluminiumbeizen gelb an; ebenso sein Isomeres. [Berl. Ber. 22.1347.]

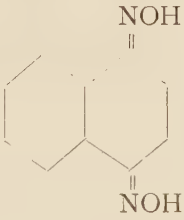


färbt Aluminiumbeizen orange an. Nitropyrogallol [Barth. Berl. Ber. 1.882] zieht mit braunroter Farbe auf.

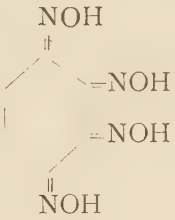
3⁰ Orthochinondioxime sind beizenziehende Farbstoffe. So färbt Napthalindioxim [Goldschmidt, Schmidt. Berl, Ber. 17.2066] Eisen und Kobalt braun an;



dagegen para-Napthalindioxim [Nietzki, Guitermann Berl. Ber. 21.433]

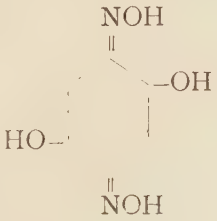


zieht auf metallische Beizen nicht. Benzoltetroxim [Berl. Ber. 20.2137]

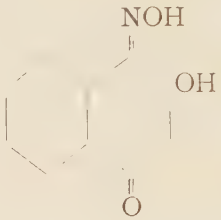


färbt Eisenbeizen schwarz an.

4⁰ Orthooxyoxime sind beizenziehende Farbstoffe, so z. B. das Dioxim des Dioxychinons [Nietzki, Schmidt Berl. Ber. 21.2377]



ist ein beizenziehender Farbstoff, ebenso wie

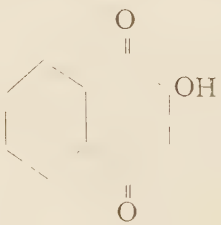


während

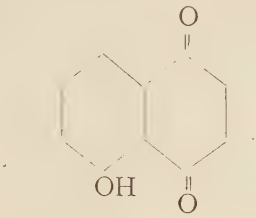
besitzt diese Eigenschaft nicht. Ebenso das Isomer des Oxynapthochinonoxims, das Juglonmonoxim [Berl. Ber. 18.208]

ist kein beizenziehender Farbstoff.

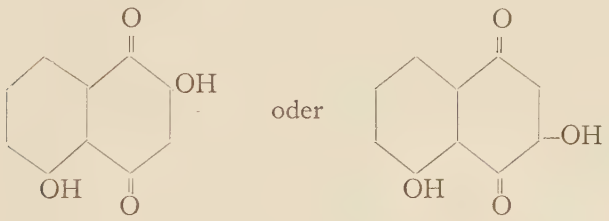
Da die Gegenwart der Gruppen OH NOH, OH OH, NOH NOH in ortho-Stellung zu einander dem betreffenden Körper das Färbevermögen auf metallische Beizen erteilt, so ist es wohl zu erwarten, dass ein Hydroxyl und eine Nitrosogruppe sich gegenseitig ersetzen können; und in der That orthooxychinon



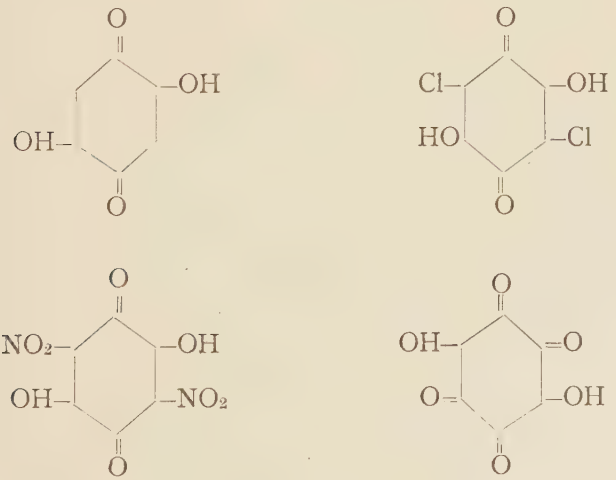
färbt Beizen schwach an, während seinem Isomeren



diese Eigenschaft nicht zukommt. Oxyjuglon [Mylius, Berl. Ber. 18.1469]



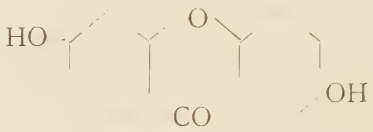
ebenso wie Dioxychinon, Chloranilsäure, Nitranilsäure, Rhodizonsäure



färben Beizen an.

Da bei Oxyanthrachinonen und den Pthaleinen die Eigenschaft Beizen anzufärben nur dann hervortritt, wenn zwei Hydroxyle sich in ortho-Stellung zu einander befinden, so liegt der Schluss nahe, dass die Beschaffenheit des Chromogens für das Färbevermögen ohne entscheidenden Einfluss ist und dass nur die ortho-Stellung der beiden salzbildenden Gruppen den Farbstoff für das Beizfärben wertvoll macht.

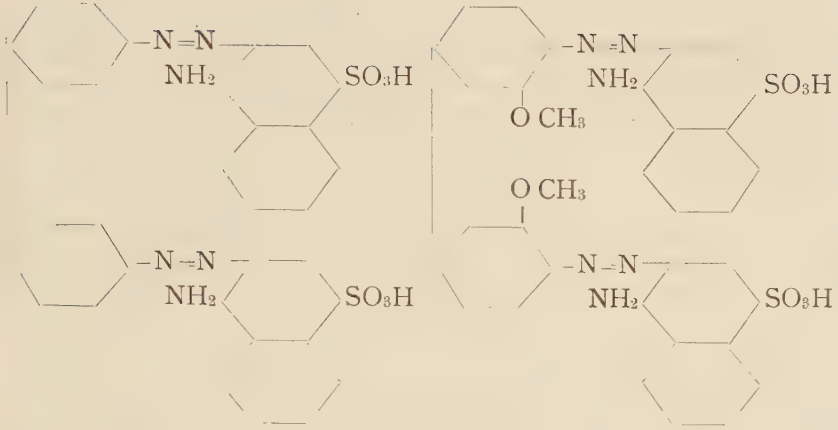
Euxanthon



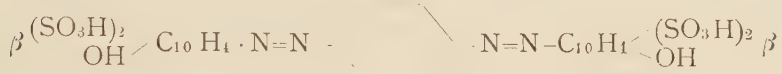
bietet ein interessantes Beispiel dar, wo ein Beizen nicht anfärbender Körper diese Eigenschaft erhält, wenn er eine Verbindung mit einer Fettsäure, der Glycuronsäure, angeht.

Es ist bis jetzt ausserordentlich wenig über den Zusammenhang zwischen der Echtheit, dem Färbevermögen einerseits und Konstitution der Farbstoffe anderseits, besonders der der Azofarbstoffe bekannt.

Den einfachsten Azofarbstoffen, wie überhaupt den einfachst konstituierten Farbstoffen, kommt die gelbe Farbe zu; durch Anhäufung auxochromer Gruppen oder durch Vermehrung der Kohlenstoffatomen im Molekül geht die Nuance entweder durch Rot in Violett oder in Braun über. Die Farbstoffe, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, sind gelb bis braun gefärbt; die Einführung des Napthalinrestes bewirkt den Übergang durch Rot in Violett und Blau; die letzteren sind nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molekül erhalten worden. Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen z. B. des Methoxyls kann ebenfalls eine Veränderung der Färbung veranlassen. Während das Congo-Rot Baumwolle rot anfärbt, ist die Nuance des Benzopurpurins 10B [DRP 38802] ein dunkles karmoisinrot; der Unterschied in der Konstitution dieser Farbstoffe ist leicht ersichtlich:



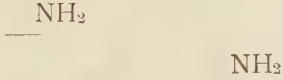
Relative Stellung der Chromophoren-Gruppen spielt auch eine bedeutende Rolle, so ist z. B der Körper



blau, während

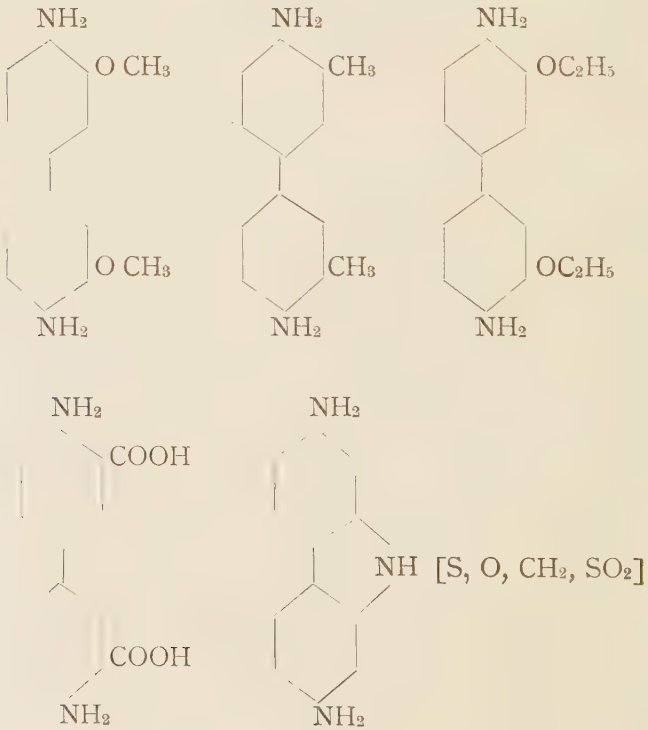
rot gefärbt ist.

Die Beobachtung, dass die aus Benzidin dargestellten Azofarbstoffe ungebeizte Baumwolle färben, soll zuerst von *Peter Griess* gemacht sein; später hat sich auch herausgestellt, dass Tetrazoderivate einer grossen Anzahl vonBasen dieselbe Eigenschaft besitzen. Im allgemeinen sind nur solche Tetrazoverbindungen direkte Baumwollfarbstoffe, deren Azogruppen symmetrisch zu der sie verknüpfenden Gruppe stehen; so z. B. das Diphenylin

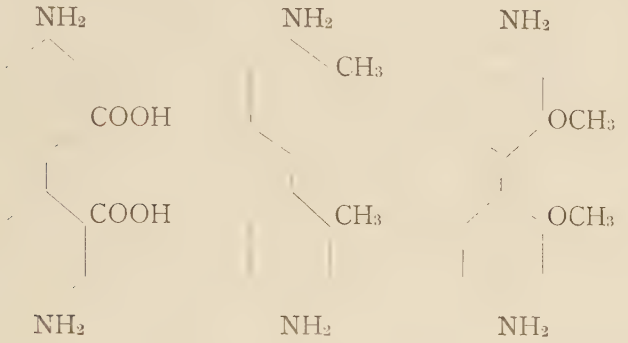


ist nicht imstande direkte Baumwollfarbstoffe zu liefern. Für die Darstellung solcher Farbstoffe haben sich diejenigen Amine

am meisten geeignet erwiesen, welche Amidogruppen in para Stellung zum anderen Benzolring enthalten. Wird die meta-Stellung zu einer Amidogruppe durch irgend welche Gruppe besetzt, so verliert der betreffende Körper seine Farbkraft und wenn beide meta-Stellungen besetzt sind, so wird derselbe ganz farblos. Die ortho-Stellungen zu Amidogruppe können dagegen ohne Beeinträchtigung des Färbevermögens für ungebeizte Baumwolle durch andere Elemente wie der Wasserstoff oder durch verschiedene Radikale ersetzt werden. Basen, wo die beiden meta-Stellungen zur Amidogruppe durch ein zweiwertiges Radikal vereinigt wird, wie z. B. durch O, S, SO_2, CH_2, liefern ungebeizte Baumwolle anfärbende Farbstoffe. In den Derivaten des Diamidostilbens kann die meta-Stellung zur Amidogruppe durch Carboxyl, resp. Sulfogruppe, oder auch durch Methoxyl besetzt werden, ohne die Farbkraft merklich zu beeinträchtigen. So geben die Basen



auf ungebeizter Baumwolle direkt färbende Azofarbstoffe, im Gegenteil zu Basen:



Da die gebleichte Baumwolle die Färbung in bei weitem vorzüglicherem Masse zulässt als die ungebleichte, so konnte man annehmen, dass hierbei die Oxycellulose eine wesentliche Rolle spielt, sogar, dass die Amido und Hydroxylgruppen enthaltenden Farbstoffe sich mit der Oxycellulose zu salzartigen in Wasser unlöslichen Verbindungen vereinigen. So erklärt sich das Verhalten des Congo-Rots, Benzopurpurins, Chrysamins, Benzoazurins; da aber Echtgelb, verschiedene Ponceaux's und Bordeaux's des Handels, die ebenfalls Amido und Hydroxylgruppen enthalten, Baumwolle direkt nicht anfärben, so nimmt *Möhlau* an [Berl. Ber. 1886, 2014], dass es der Paradiamidodiphenylrest ist, welcher das direkte Färben vermittelt. Er zeigte, dass sich Baumwolle mit salzsaurem Benzidin und ortho-Diamidodiphenetol «beizen» lässt; so gebeizte Baumwolle kann diazotiert werden und liefert dann, mit betreffenden Naphtylaminsulfosäuren gekuppelt, die entsprechenden Farbstoffe auf der Faser.

Aus der Thatsache aber, dass bei den Farbstoffen aus den Substitutionsprodukten des Benzidins eine Abnahme der Farbfähigkeit unverkennbar ist, schliesst *Friedlaender*, dass nicht der Diphenylaminrest oder eine bestimmte Konstitution die Ursache der direkten Färbung ist; er nimmt, im Gegensatz zu Möhlau, die rein mechanische Fixierung der Alkalisalze der Farbstoffe auf der Baumwollfaser an [Fortschritte

der Teerfabrikation 456]. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Farbstoffe in Wasser und in Salzlösungen machen es bisweilen schwer zu entscheiden, ob eine Lösung oder eine feine Suspension vorliegt. Aus wässeriger oder alkalischen Lösung werden diese Farbstoffe von der Baumwolle, die hierbei wie Tierkohle wirkt, « in fester Form niedergeschlagen. » So ist z. B. der Farbstoff aus Benzidin und zwei Molekülen RSäure in heissem Wasser mit rotvioletter Farbe löslich, die beim Erkalten blau wird, indem sich eine feine Suspension des Farbstoffs in fester Form bildet; Baumwolle wird blauviolett gefärbt und beim Erwärmen nimmt sie rotviolette Farbe der heissen wässerigen Lösung des Farbstoffs an; beim Erkalten wird sie wieder blau; also in der Wärme findet eine Lösung des auf der Faser befindlichen Farbstoffs und Abscheidung desselben in fester Form in der Kälte statt.

Ein weiteres Argument für diese Auffassung bildet der Umstand, dass die so erhaltenen Färbungen gegen Seifenlösungen ziemlich beständig sind, während dieselben von reinem Wasser, je nach der Löslichkeit des betreffenden Farbstoffes, leichter oder schwieriger abgezogen werden.

Disazofarbstoffe sind mehr oder weniger säureunecht, am stärksten die Derivate der para-Diamine mit Naphtionsäure, dann kommen die Derivate der *β*. Napthylaminsulfosäuren und endlich die Naptholfarbstoffe sind als säureunempfindlich zu bezeichnen.

Benzidin liefert mit Oxybenzoesäre gelbe, mit Napthylaminsulfosäuren rote, mit Naptholsulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe; zahlreiche dazwischen liegende Töne können dadurch erzielt werden, dass man Benzidin zuerst mit 1 Molekül Phenol kombiniert und dieses erst mit anderem Komponenten zu gemischten unsymmetrischen Disazofarbstoffen vereinigt. —

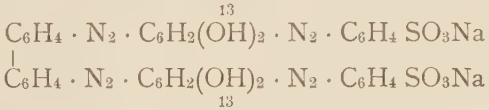
M. D. Bona veröffentlichte in Färber-Zeitung [1893. 87. 332] seine Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Echtheit der Salicylsaure-Azofarbstoffe.

Salicylsaure Azofarbstoffe geben wegen der neben der Carboxylgruppe stehenden Hydroxylgruppe im allgemeinen alkaliunechte Färbungen. Diese Alkaliunechtheit kann teilweise

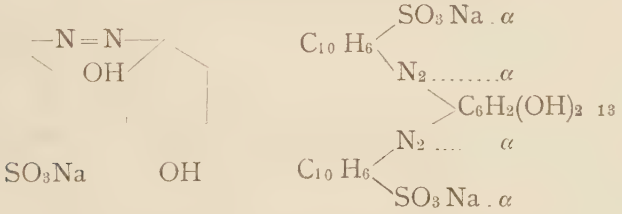
oder ganz verdeckt sein, wenn neben der Salicylsäure ein alkaliunempfindlicher Komponent vorhanden ist; sie werden durch Alkali (10% Soda, 20% Ammoniaklösung) gerötet; dies kann nun den Grund haben, dass unter dem Einflusse des Alkalis sich ein basisches Salz bildet, das andere Färbung besitzt als der eigentliche Farbstoff; die Salicylsaure-Azofarbstoffe haben eine saure Gruppe, die mit dem Alkali ein Salz bildet, nämlich die Hydroxylgruppe; ähnlich verhalten sich diejenigen, welche Phenol als Komponenten enthalten; auch Dioxynapthalin

gibt alkaliempfindliche Farbstoffe; ein alkaliunechter Farbstoff kann einen alkaliechten Chromlack bilden.

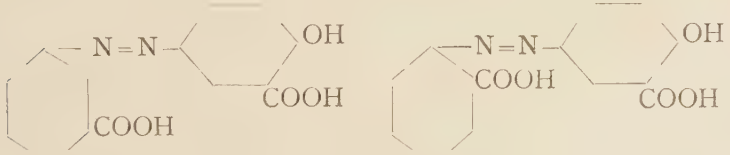
Eigentümlich ist aber das Verhalten des Resorcins. Während Hessischbraun BB [Leonhardt et Cie DPAL 5179]



durch Alkalien gerötet wird, sind Resorcingelb [P. Griess. Berl. Ber. 11.2195] und Echtbraun [DRP 18861]



alkaliunempfindlich; ebenso Diamantgelb G und R



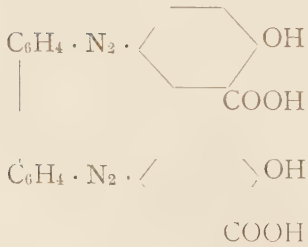
werden sogar durch Kalk nicht verändert; es bleibt hier nur anzunehmen, dass die Natrium und Ammoniumsalze sich von dem Farbstoffe mit freien Hydroxylen nicht unterscheiden; in der That wird die wässerige Lösung der alkaliechten reinen Resorcinfarbstoffe durch Zusatz von Ammoniak nicht verändert. Amidonaptholsulfosäuren geben alkaliechte und alkaliunächte Färbungen, und Naptholsulfosäure

OH

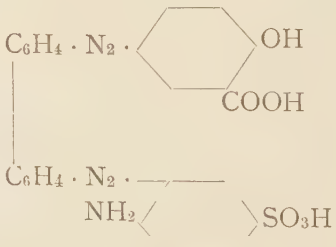
SO_3H

gibt durchwegs alkaliunechte Farbstoffe; Napthylaminsulfosäuren haben keine sauren Gruppen, die zur Salzbildung mit Alkalien befähigt sind und deshalb sind die Farbstoffe, die sie als Komponent enthalten, alkaliecht. Farbstoffe, die neben Salicylsäure noch andere alkaliempfindliche Gruppen enthalten, bleiben ebenfalls alkaliempfindlich. Sehr deutlich ist der Übergang von alkaliempfindlichen zu alkaliechten Farbstoffen am folgenden Beispiele zu sehen:

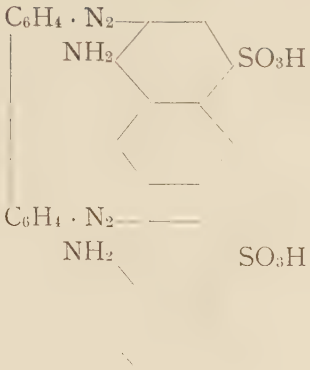
Chrysamin
sehr empfindlich



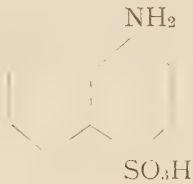
Benzoorange
wenig empfindlich



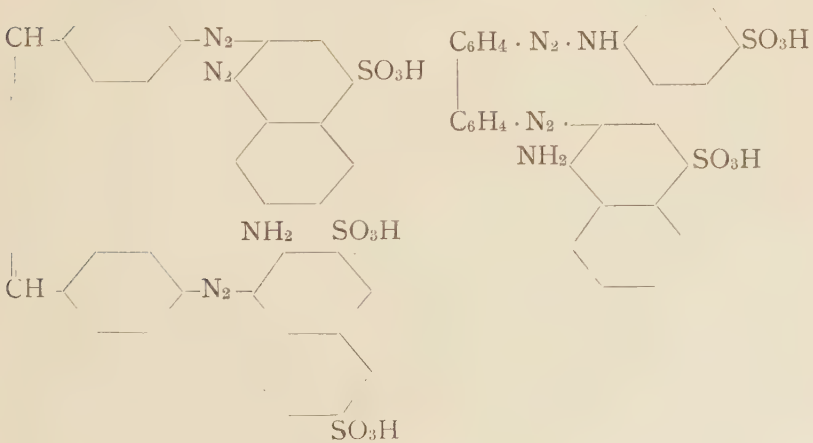
Congo-Rot alkaliecht



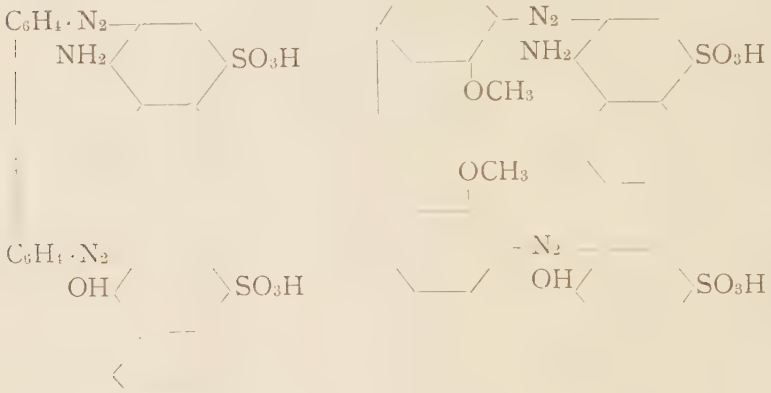
Die substantiven Azofarbstoffe aus Napthylaminsulfosäure



sind sehr alkaliecht; 20% Ammoniaklösung wirkt gar nicht ein; Congo-Rot, Benzopurpurin 4 B, 10 B, werden selbst durch frisch gelöschten Kalk nicht verändert. Wenn ein zweiter Komponent Amidosulfosäure ist, wie z. B. beim Stilbenroth [D R P 47026] und Congo G R [D R P 40954], so sind sie ebenfalls gegen Alkali beständig:



Die Gegenwart von Oxybenzoesäuren macht sie alkaliempfindlich, wie es z. B. beim Benzoorange der Fall ist. Ebenso sind Congo-Corinth und Azoviolett



als alkaliempfindlich zu bezeichnen.

Salicylsaure-Azofarbstoffe werden Säureempfindlich [8° Bé Essigsäure, 3° Bé Salzsäure], wenn basische, besonders wenn Amidogruppen vorhanden sind, die mit Säure anders gefärbte Salze bilden können; die reinen Salicylsaureazofarbstoffe sind deshalb säureecht. Ebenfalls am Chrysamin, Benzoorange und Congo-Rot sieht man den Übergang von säureechten zu äusserst säureempfindlichen Farbstoffen Die substantiven Azofarbstoffe aus Napthylaminsulfosaure 14 sind in hohem Grade säureunecht; alle schlagen nach schwarzblau oder blau um; es ist hier die Amidogruppe in α-Stellung, die die Salzbildung und somit die Farbenveränderung verursacht.

Chlorecht ist keiner der salicylsauren Azofarbstoffe; die einen werden durch den alkalisch reagierenden Chlorkalk gerötet, die anderen gebleicht; zu den ersten gehören Chrysamin, Hessischgelb, Baumwollgelb R, Diamingelb, Benzograu; zu den letzteren Carbazolgelb, Baumwollgelb G, Tuchorange, Benzoorange, Tuchbraun, Diamin- echtrot, Congobraun.

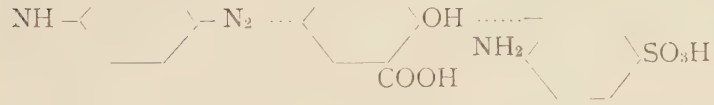
Das Karbonisieren kann als Einwirkung von ziemlich conc. Säure auf den Farbstoff angesehen werden; bei Karbonisation werden alle salicylsaure Farbstoffe stumpfer, sie ver-

lieren ihre lebhafte Nüance, oder verändern sich; man darf einen mässig säureechten Farbstoff nicht als karbonisationsunecht bezeichnen, weil hier auch die Alkalibeständigkeit des betreffenden Farbstoffs in Betracht kommt, da nach dem Karbonisieren gewöhnlich eine Passage durch Sodalösung erfolgt; deshalb sind sehr alkaliempfindliche Farbstoffe auch karbonisationsunecht, ihrer grossen Säureechtheit unbeachtet; umgekehrt, manche mässig säureechte aber alkaliunempfindliche Farbstoffe vertragen sehr oft gut diese Behandlung.

In Betreff der Lichtechtheit sind die substantiven Azofarbstoffe als unecht zu bezeichnen; Salicylsäure ist ein Component, der die Lichtechtheit eines Farbstoffs im günstigen Sinne beeinflusst, ebenso wie Phenol; so ist Chrysamin einer der lichtechtesten Azofarbstoffe; im allgemeinen sind die Ausfärbungen auf Wolle viel lichtechter als auf Baumwolle.

Durch Ersatz der Salicylsäure durch Napthionsäure werden die betreffenden Farbstoffe lichtunecht gemacht; so ist es z. B. gut am Baumwollgelb G [B. A. S. F. DRP 46737] und Salmrot [B. A. S. F. DRP 50852] zu beobachten.

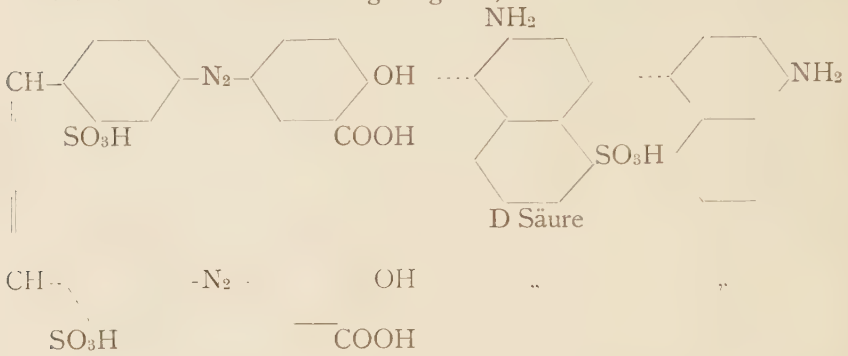
CO



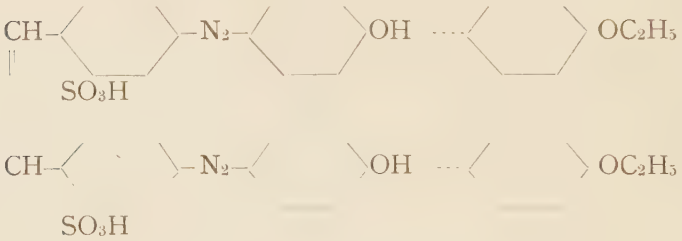
I II

Alle stärker roten Salicylsaure Asofarbstoffe verlieren bei längerer Lichteinwirkung ihren Rotstich und werden gelber. Unerklärt bleibt das Verhalten einiger Derivate der Diamidostilbendisulfosäure; während man in den Farbstoffen, wie Hessischblau, Hessischpurpur, Hessischviolett [A. Leonhardt

et Co. DRP 38 735] die Lichtunechtheit auf Diamidostilbendisulfosäure zurückzuführen geneigt ist,



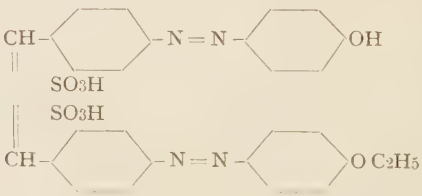
sind Brillantgelb [A. Leonhardt et Co. DRP 38 735] und Chrysophenin [1]) [DRP 42 466]



als lichtecht zu bezeichnen.

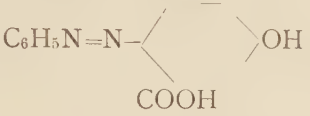
In Anschluss an seine Untersuchungen (s. o.) zeigte *St. v. Kostanecki* und *J. D. Zibell*, dass die Azofarbstoffe der Oxybenzoesäure nur dann beizenziehend sind, wenn die Car-

[1]) Nach Untersuchungen von *R. Meyer* und *J. Schäfer* sind die symmetrisch konstituierten Dioxydisazofarbstoffe nicht neutrale, sondern saure Äther; so erwies sich Chrisophenin als einfach äthyliertes Brillantgelb:



(Berliner Ber. 27. 3355.)

boxyl- und Hydroxylgruppe sich in orthoStellung zu einander befinden; so ist Phenylazometaoxybenzoesäure



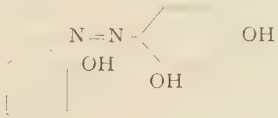
kein, dagegen Phenylazoorthooxybenzoesäure

ein beizenziehender Farbstoff.

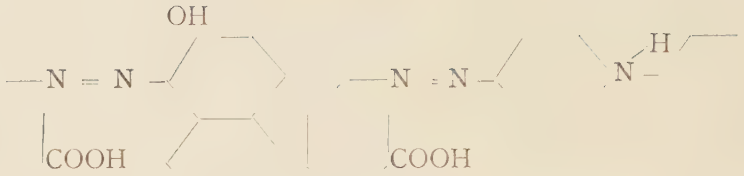
Die Eigenschaft Beizen anzufärben kommt noch einer geringen Anzahl Azofarbstoffen zu, z. B. dem Orange II und dem Echtrot, die eine Verwandtschaft für die Chrombeizen zeigen. Es scheint als ob alle β Naptholfarbstoffe zur Lackbildung befähigt sind, sobald ihre sauren Eigenschaften in geeigneter Weise verstärkt werden; die Sulfogruppe eignet sich zu diesem Zwecke nicht, weil sie die Löslichkeit der gebildeten Lacke vergrössert und somit die Beständigkeit derselben vermindert. Wirksamer ist hier die Carboxylgruppe, und so hat der Farbstoff aus metadiazobenzoesäure und β Napthol in hohem Grade die Eigenschaft auf Beizen zu ziehen; ein anderes Beispiel ist der von der Fabrik Porrier in St. Denis in den Handel gebrachte Farbstoff, das sog. «Jaune résistant au savon»; es bildet das Natronsalz des meta-amido benzoesaure-azo-diphenylamins; den beiden letztgenannten Farbstoffen kommen folgende Formeln zu:[1])

---

[1]) *E. Erdmann* und *O. Borgmann* machten die sehr bemerkenswerte Beobachtung, dass gewisse Azofarbstoffe, welche eine Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Azogruppe enthalten, auf metallische Beizen ziehen anfärben. [D. R. P. 78 409 v. 20. Oktober 1893.] S. z. B. der Farbstoff



färbt chromierte Wolle bordeaux an.



Im Jahre 1885 stellte *R. Nietzki* beizenfärbende Azofarbstoffe dar, das Alizaringelb GG und R durch Einwirkung von diazotiertem meta resp. paranitroanilin auf Salicylsäure.

Das sind die bis jetzt bekannten Thatsachen über den Zusammenhang zwischen Färbevermögen und Konstitution der Farbstoffe. Diese Frage ist, vom rein theoretischen wissenschaftlichen Interesse nicht zu sprechen, auch praktisch sehr wichtig. Auf anderen Gebieten sind schon viele interessante Ergebnisse gefunden; es sei hier nur erwähnt die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der chemischen Konstitution eines gegebenen Körpers.

In vorliegender Arbeit haben wir den Einfluss der Substituenten (speziell der Carboxyl und Sulfogruppe) auf das Färbevermögen der Oxyazokörper studiert. Obgleich die erwähnten Untersuchungen, da nur eine ungenügende Anzahl von Farbstoffen zum Studium gelangte, nicht die Aufstellung einer allgemeinen Regel erlauben, so haben sie doch zu ganz interessanten Resultaten geführt.

I. Teil.

Um den Einfluss der Carboxyl- und Sulfogruppe auf das Färbevermögen der Oxyazofarbstoffe zu studieren, wurden zwei Reihen von Farbstoffen von der allgemeinen Formel

X. C_6H_4. N=NR

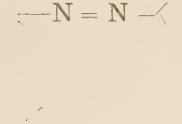
Y. C_6H_4. N=NR

dargestellt, wo X die Carboxyl, Y die Sulfogruppe bedeutet; unter R sind Phenole wie C_6H_5OH, $C_6H_4(OH)_2$, $C_{10}H_7 \cdot OH\alpha$, $C_{10}H_7 \cdot OH\beta$ zu verstehen; sodann wurden auf Wolle und Seide quantitative Ausfärbungen mit analogen Farbstoffen ausgeführt und die dabei erhaltenen Nuancen verglichen.

1. Derivate der Benzolcarbonsäuren.

a) *para-Amidobenzoesäure.*

1. Para-azobenzoesäure-phenol.



Das Ausgangsmaterial — die para-Amidobenzoesäure wurde erhalten aus para-Toluidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

$^1/_4$ Molekül para-Amidobenzoesäure wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und in der Kälte mit Natriumnitrit diazotiert; je $^1/_4$ der so erhaltenen Diazolösung Theil wurde zu einer alkalischen Lösung $^1/_{16}$ Moleküls des entsprechenden Phenols [Phenol, Resorcin, α und β Naphtol] zugegeben.

Nach erfolgter Kopulation des Phenols mit para-Azobenzoesäure, wurde das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit mit Salzsäure behandelt, zwecks Zersetzung des gebildeten Natriumsalzes, wobei sich die freie Säure fast vollständig ausscheidet; der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, noch einmal mit Salzsäure behandelt, und aus Eisessig, wo er sich

mit brauner Farbe auflöst, umkrystallisiert; para-azobenzoesäure-phenol bildet glänzende braungelbe Blättchen; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Farbstoff vollständig in gelben Flocken aus; in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem ist er etwas leichter löslich; Äther und Alkohol lösen ihn leicht auf, Benzol dagegen nicht; bei 260 Grad erfolgt teilweise Zersetzung unter Abscheidung schwarzer Kohle. Sein Calciumsalz stellt ein schwer lösliches, gelbrotes Pulver dar; —

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

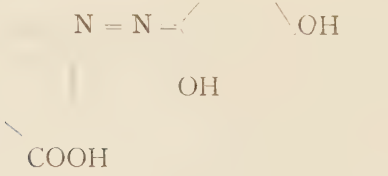
I. 0,1664 gr. Substanz lieferten 17.2 ccm. Stickstoff, gemessen bei 13° t und 725 mm.

II. 0.120 gr. Substanz lieferten 12.7 ccm. Stickstoff, gemessen bei 18° t und 724 mm.

III. 0.126 gr. Substanz lieferten 0.2984 gr. CO_2 und 0.0524 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{13} = 156	64.46%	64.58	—	-
H_{10} = 10	4.13 »	4.62	—	—
N_2 = 28	11 57 »	—	11 64,11.62	
O_3 = 48	19.84 »	—	- -	—
242	100.—%			

2. para-azobenzoesäure-Resorcin.



Der mit Salzsäure gefüllte Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, und aus Alkohol umkrystallisiert; er bildet ein ziegelrotes Pulver; conc. Schwefelsäure löst es mit schöner oranger Farbe auf; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet sich para-azobenzoesaure-Resorcin in gelben Flocken aus; bei circa 220° erfolgt eine Zersetzung; in kaltem, wie in

kochendem Wasser unlöslich, in Äther schwer, in Alkohol dagegen ist er ziemlich leicht löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.2201 gr. Substanz lieferten 21.9 ccm. Stickstoff, gemessen bei 20° t und 722 mm.

II. 0.151 gr. Substanz lieferten 14.5 ccm. Stickstoff, gemessen bei 19° t und 753 mm.

III. 0.18 gr. Substanz lieferten 0.396 gr. CO_2 u. 0.0586 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{13} = 156	60.46%	60.00	—	—
H_{10} = 10	3.88 »	3.62	—	—
N_2 = 28	10.85 »	—	10.80,	10.93
O_4 = 64	24.81 »	—	—	—
258	100. —%			

3. para-azobenzoesäure-α-Napthol.

Die mit Salzsäure gefällte freie Säure, wurde gut ausgewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert; sehr schöne, feine, rote Nadeln; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe auf; Zusatz von Wasser bewirkt Ausscheidung des Farbstoffs in braunen Flocken, wobei die Farbe der Lösung plötzlich in gelb umschlägt. [Sämtliche Azofarbstoffe lösen sich in conc. H_2SO_4 mit charakteristischer Farbe auf; bei substituierten Azokörpern ist die Farbe der schwefelsauren Lösung gleich der des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs. So lösen sich Oxy- und Amidoazoderivate ebenso wie Azobenzol mit gelber Farbe auf; wie Azonapthalin, so auch Oxy- und Amidoderivate derselben zeigen blaue Färbung; bei gemischten Azoderivaten ist meist rotviolette Färbung der schwefelsauren Lösung derselben vorhanden; wie z. B. beim β Napthol-azo-benzol es der Fall ist.]

Es ist in kaltem wie in kochendem Wasser, ebenso in Äther fast unlöslich, und schwer löslich in Alkohol; zersetzt sich bei circa 270°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1334 gr. Substanz lieferten 11.3 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 741 mm.

II. 0.2113 gr. Substanz lieferten 18 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t mit 741 mm.

III. 0,2103 gr. Substanz lieferten 0.5352 gr. CO_2 und 0.0876 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{17} = 204	69.63%	69.42	—	—
H_{13} = 13	4.44 „	4.63	—	—
N_2 = 28	9.56 »	—	9.62,9.67	
O_3 = 48	16.37 »	-	—	—
293	100.—%			

4. para-azobenzoesäure-β Napthol.

Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es feine, verfilzte, rote Nadeln; die fuchsinrote schwefelsaure Lösung desselben scheidet auf Zusatz von Wasser den Körper vollständig in Flocken aus; zersetzt sich bei 283-5°; in kochendem Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich; sein Bleisalz bildet feine rote Nadeln.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1632 gr. Substanz lieferten 13.8 ccm. Stickstoff, gemessen bei 15° t und 738 mm.

II. 0.1484 gr. Substanz lieferten 12.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 737 mm.

III. 0.2634 gr. Substanz lieferten 0.6699 gr. CO_2 und 0.1019 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{17} = 204	69.63%	69.37	—	—
H_{13} = 13	4.44 »	4.30	—	—
N_2 = 28	9 56 »	—	9.61,	9.58
O_3 = 48	16.37 »	—	—	—
293	100.—%			

Die Ausfärbungen wurden in 1% Lösung vorgenommen; zur Lösung, der in kochendem Wasser durchwegs schwer oder unlöslicher Farbstoffe, wurden dieselben, je 0.025 gr. zuerst in der nötigen Menge Alkohols gelöst und erst diese alkoholische Lösung mit heissem Wasser auf 1 Liter verdünnt; je 400 ccm. der so erhaltenen Lösung dienten zur Ausfärbung eines gr. Wolle resp. Seide; diese wurden in heisser Flotte 30 Minuten umgezogen unter vorsichtigem Zusatz verd. Essigsäure; ein Überschuss oder ein zu rasches Hineinbringen der Essigsäure scheidet den Farbstoff fast immer augenblicklich in Flocken aus und stört somit die Ausfärbung.

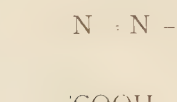
Der Phenol Farbstoff gibt eine gelbe Nuance, der Resorcin Farbstoff — orange und die Napthol Farbstoffen — ein rotstichiges Orange.

b) *meta-Amidobenzoesäure.*

Zur Darstellung der meta-Amidobenzoesäure, wurde Benzoesäure mit Schwefelsäure und Valiumnitrat nitriert; die so erhaltenen drei isomeren Nitrobenzoesäuren mittelst fraktionnierter Kristallisation ihrer Bariumsalze getrennt; meta-nitrobenzoesaures Barium wurde dann mit Salzsäure zersetzt und mit Zinn und Salzsäure zu meta-Amidobenzoesäure reduziert. [Widemann A 193.202.]

34.2 gr. der so erhaltenen Säure vom Schmelzpunkt 173° wurden in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotiert; nach einiger Zeit wurde die Diazolösung von einer kleinen Menge Verunreinigungen abfiltriert; je 1/4 Teil derselben wurde zur alkalischen Lösung von 1/16 Moleküls des entsprechenden Phenols zugegeben.

5. meta-azobenzoesäure-phenol.



Beim Vermischen beider Lösungen scheidet sich sogleich ein dunkler, fleischroter Niederschlag aus; die Reaktionsmasse wurde mit Salzsäure behandelt, wobei sich die freie Säure ausscheidet; der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert; er bildet gelbrote Nadeln, Schmp. 22°; in kochendem Wasser schwer, dagegen leichter in Alkohol und Äther löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

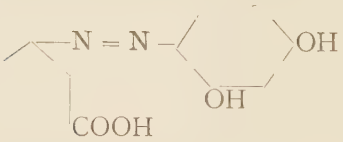
I. 0.1220 gr. Substanz lieferten 12.4 ccm. Stickstoff, gemessen bei 17° t und 745 mm.

II. 0.1179 gr. Substanz lieferten 11.7 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 760 mm.

III. 0.2154 gr. Substanz lieferten 0.5088 gr. CO_2 und 0.0835 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{13} = 156	64.46%	64.42	—	—
H_{10} = 10	4 13 »	4.31	—	—
N_2 = 28	11.57 »	—	11.55,	11.56
O_3 = 48	19.84 »	—	—	—

6. meta-azobenzoesäure-Resorcin.



Der rote Niederschlag wurde mit Salzsäure behandelt, die freie Säure dann gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; der Farbstoff bildet feine rote Nadeln; conc. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe auf; im Wasser ist er schwer löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1283 gr. Substanz lieferten 12.4 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 741 mm.

II. 0.1764 gr. Substanz lieferten 0.0388 gr. CO_2 und 0.0635 gr. H_2O.

III. — — —

	Berechnet		Gefunden		
C_{13} = 156	60.46%		59.98	—	—
H_{10} = 10	3.88 »		3.99	—	—
N_2 = 28	10.85 »		—	10.97	—
O_4 = 64	24.81 »		—	—	—
258	100.—%				

7. meta-azobenzoesäure-α Napthol.

Man lässt langsam in die alkoholische Lösung des α Napthols meta-azobenzoesäure-Lösung fliessen, wobei sich ein braunroter Niederschlag ausscheidet; nach einiger Zeit wird das Reaktionsgemisch stark mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert bildet es braune mikroskopische, zu Sternen vereinigte Nadeln; conc. Schwefelsäure löst ihn mit rotvioletter Farbe auf; in Wasser unlöslich, leichter dagegen in Alkohol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

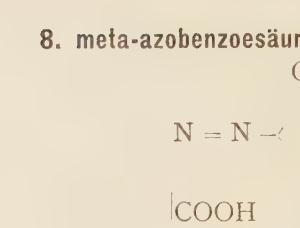
I. 0.219 gr. Substanz lieferten 18.4 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 741 mm.

II. 0.1371 gr. Substanz lieferten 0.3507 gr. CO_2 und 0.0555 gr. H_2O.

III. — — —

	Berechnet		Gefunden		
C_{17} = 204	69.63%		69.75	—	—
H_{13} = 13	4.44 »		4.49	—	—
N_2 = 28	9.56 »		—	9.54	—
O_3 = 48	16.37 »		—	—	—
293	100.— »				

8. meta-azobenzoesäure-β Napthol.



Beim Zusammenbringen beider Lösungen bildet sich ein scharlachroter Niederschlag; beim Ansäuern mit Salzsäure schlägt die Farbe in ziegelrot um; die freie Säure aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert bildet schöne scharlachrote Nadeln, von 104° Schmp.; conc. Schwefelsäure löst sie mit fuchsinroter Farbe auf; in heissem Alkohol ist sie leicht löslich, schwer dagegen in Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.2037 gr. Substanz lieferten 17 ccm. Stickstoff, gemessen bei 18° t und 742 mm.

II. 0.1766 gr. Substanz lieferten 0.4519 gr. CO_2 und 0.075 gr. H_2O.

III.

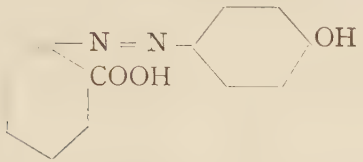
	Berechnet		Gefunden		
C_{17} = 204	69.63%		69.78	—	—
H_{18} = 13	4.44 »		4.71	—	—
N_2 = 28	9.56 »		—	9.40	—
O_3 = 48	16 37 »		—	—	—
293	100.—%				

Die Ausfärbungen wurden ebenfalls in 1% Lösung vorgenommen unter Beibehaltung oben erwähnten Bedingungen; das Phenolderivat gibt eine blassgelbe Färbung; — Resorcin Farbstoff ebenso wie β Napthol geben eine orange Färbung; bemerkenswert ist die tiefbraune Nuance des α Napthol Farbstoffs.

c) *ortho-Amidobenzoesäure.*

1/4 Molekül Anthranilsäure wird in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotiert; zu einer alkalischen Lösung von 1/16 Moleküls des betreffenden Phenols würde dann in der Kälte je 1/4 Teil der erhaltenen Lösung von ortho-Diazobenzoesäure zugegeben.

9. ortho-azobenzoesäure-phenol.



Der gebildete Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt, wobei sich freies ortho-azobenzoesaures-phenol ausscheidet; dasselbe wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert; es bildet lange, verfilzte, sehr feine gelbe Nadeln; conc. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf; Wasser scheidet den Farbstoff in gelben Flocken aus; im Wasser ist er schwer, im Alkohol, Äther leicht löslich; sein Calciumsalz bildet einen blassroten Niederschlag, der in Alkohol und Wasser schwer löslich ist; sein Bariumsalz bildet ein dunkelrotes Pulver.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

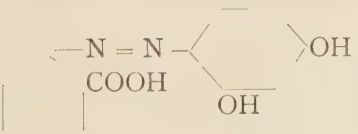
I. 0.1767 gr. Substanz lieferten 18.2 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16.5° t und 740 mm.

II. 0.1270 gr. Substanz lieferten 13 ccm. Stickstoff, gemessen bei 17° t und 741 mm.

III. 0.135 gr. Substanz lieferten 0.3202 gr. CO_2 und 0.0485 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{13} =	156	64.46%	64.67	—	—
H_{10} =	10	4.13 »	4.—	—	—
N_2 =	28	11.57 »	—	11.65,	11.57
O_3 =	48	19.84 »	—	—	—
	242	100.—%			

10. ortho-azobenzoesäure-Resorcin.



Schon einige Tropfen der Diazolösung färben die alkalische Resorcinlösung dunkelbraun; bei weiterem Zusatz scheidet

sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der sich anfangs sehr leicht beim Umrühren auflöst; endlich bildet sich ein dicker Brei von ortho-azobenzoesäure-Resorcin (Natriumsalz); es wurde mit Salzsäure zersetzt, abfiltriert, ausgewaschen und noch ein Mal mit Salzsäure behandelt; aus wässeriger Salzsäure umkrystallisiert bildet es feine, mikroskopische, zu Sternen gruppierte Nadeln; die schwefelsaure Lösung ist gelbbraun, aus welcher sich der Farbstoff in Flocken ausscheidet auf Zusatz von wenig Wasser; in Wasser und Äther schwer, dagegen in Alkohol leichter löslich.

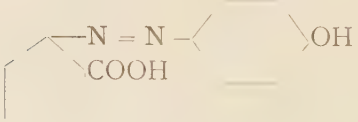
Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1603 gr. Substanz lieferten 15.2 ccm. Stickstoff, gemessen bei 741 mm und 16° t.

II. 0.210 gr. Substanz lieferten 0,466 gr. CO_2 und 0.0756 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{13} =	156	60.46%	60.50	—	—
H_{10} =	10	3.88 »	4.—	—	—
N_2 =	28	10.85 »	—	10.76	—
O_4	64	24.81 »	-		—
	258	100.— %			

11. ortho-azobenzoesäure-α Napthol.



Schon auf Zusatz von wenig Diazolösung scheidet sich ein braunroter Niederschlag aus; nach einiger Zeit wird die Reaktionsmasse mit Salzsäure behandelt und die erhaltene freie Säure aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert; der Farbstoff stellt ein rotbraunes Pulver dar, welches sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe plötzlich ins Rot um und der Farb-

stoff scheidet sich in Flocken aus; in Wasser ist er sehr schwer, leichter in Alkohol löslich.

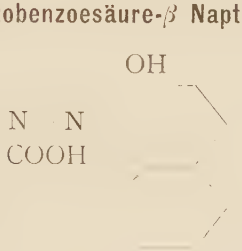
Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1569 gr. Substanz lieferten 13.5 ccm. Stickstoff, gemessen bei 21° t und 743 mm.

II. 0.1442 gr. Substanz lieferten 0.3686 gr. CO_2 und 0.0616 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{17} = 204	69.63%		69.71	—	—
H_{13} = 13	4.44 »		4.73	—	—
N_2 = 28	9.56 »		—	9.59	—
O_3 = 48	16.37 »		—	—	—
293	100.—%				

12. ortho-azobenzoesäure-β Napthol.



Der gebildete rote Niederschlag, bestehend aus dem Natriumsalz, wurde mit Salzsäure zersetzt und aus Eisessig, worin ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert; er bildet feine verfilzte rote Nadeln, die in conc. Schwefelsäure mit blauroter Farbe löslich sind, aus welcher der Farbstoff nach Zusatz von Wasser sich vollständig in braunen Flocken ausscheidet; bei 220° erleidet er eine Zersetzung.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.251 gr. Substanz lieferten 21.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 20° t und 743 mm.

II. 0.1492 gr. Substanz lieferten 12.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 742 mm.

III. 0.1143 gr. Substanz lieferten 0.2925 gr. CO_2 und 0.0443 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
C_{17} = 204	69.63%		69.79	—	—
H_{13} = 13	4.44 »		4.30	—	—
N_2 = 28	9.56 »		—	9.61,	9.54
O_3 = 48	16.37 »		—	—	—
293	100.—%				

Die Ausfärbungen wurden, wie oben, ausgeführt; bemerkenswert ist die starke, entschieden rote Nuance des ortho-azobenzoesäure-α Napthols.

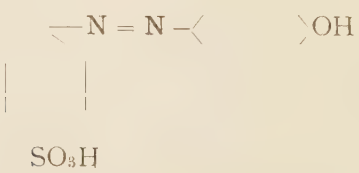
2. Derivate der Benzolsulfosäuren.

d) *para-Amidobenzolsulfosäure.*

Derivate der para-Amidobenzolsulfosäure sind von *Griess* [Berl. Ber. 11.2191] dargestellt worden und sind meistens unter den Namen Tropaeolin Y (mit Phenol), Resorcingelb, Orange I (α Napthol), und Orange II (β Napthol) bekannt, von denen bis jetzt noch Orange II ausgedehnte technische Verwendung findet. Da in der erwähnten Arbeit keine analytische Zahlen vorhanden sind, so wurden diese Körper von neuem dargestellt und analysiert.

Je $^1/_6$ Molekül para-sulfanilsaures Natrium wurde in 3 Molekülen Salzsäure gelöst [beim Erkalten scheidet es sich, bekanntlich, aus] und mit Natriumnitrit diazotiert; dann wurde Diazolösung zu einer alkalischen Lösung $^1/_{16}$ Moleküls des betreffenden Phenols zugegeben.

13. para-azobenzolsulfosäure-phenol.



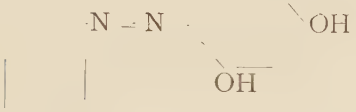
Das erhaltene Natriumsalz wurde mit Salzsäure behandelt, wobei sich freie Säure in gelben Blättchen ausscheidet.

Stickstoffbestimmung:

0.14 gr. Substanz lieferten 12 ccm. Stickstoff, gemessen bei 14° t und 751 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4S$	Gefunden
N 10.07%	9.96%

14. para-azobenzolsulfosäure-resorcin.



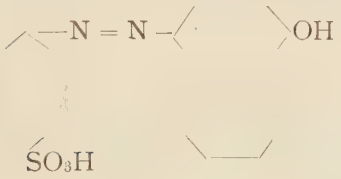
krystallysiert aus Wasser in violettschimmernden Blättchen.

Stickstoffbestimmung:

0.2414 gr. Substanz lieferten 20.1 ccm. Stickstoff, gemessen bei 13° t und 734 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_5S$	Gefunden
N 9.52%	9.49%

15. para-azobenzolsulfosäure-α Napthol.



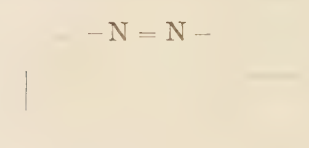
schwarzgrüne Blättchen.

Stickstoffbestimmung:

0.232 gr. Substanz lieferten 17.5 ccm. Stickstoff, gemessen bei 19° t und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden
N 8.54%	N 8.62%

16. para-azobenzolsulfosäure-β Napthol.



braunrote Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

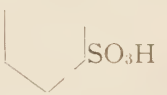
0.185 gr. Substanz lieferten 13.9 ccm. Stickstoff, gemessen bei 13° t und 739 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden
N 8.54%	8.62%

e) *meta-amidobenzolsulfosäure.*

$^1/_4$ Molekül meta-sulfanilsaures Calcium (Farbwerke Höchst) wurden in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiert; die, von kleinen Mengen Verunreinigungen abfiltrierte Diazolösung wurde in 4 Teile geteilt und jeder zu der alkalischen Lösung des betreffenden Phenols ($^1/_8$ Molekül) zugegeben.

17. meta-azobenzolsulfosäure-phenol.



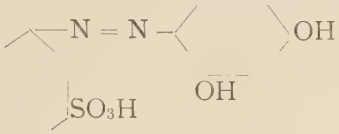
Der Niederschlag wurde mit Salzsäure behandelt, behufs Zersetzung des Natriumsalzes; aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert, bildet der Farbstoff violettschimmernde, metallglänzende Nadeln; conc. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe auf.

Stickstoffbestimmung:

0.1731 gr. Substanz lieferten 15.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 732 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4S$	Gefunden
N 10.07%	N 10.10%

18. meta-azobenzolsulfosäure-Resorcin.



bildet schöne, sehr feine braunrote Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

1.022 gr. Substanz lieferten 8.5 ccm. Stickstoff, gemessen bei 13° t und 740 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_5S$	Gefunden
N 9.52%	N 9.57%

19. meta-azobenzolsulfosäure-α Napthol.

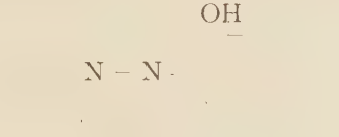
wurde in Form eines dunkelgrünen Pulvers erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0.2001 gr. Substanz lieferten 15.3 ccm. Stickstoff, gemessen bei 17° t und 733 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden
N 8.54%	8.54%

20. meta-azobenzolsulfosäure-β Napthol.



bildet rote Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

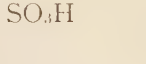
0.1901 gr. Substanz lieferten 14.2 ccm. Stickstoff, gemessen bei 15° t und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden
N. 8.54%	8.51%

f) *ortho-amidobenzolsulfosäure.*

$^1/_4$ Molekül ortho-amidobenzolsulfosäure (Bindschedler, Basel) wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotiert; nach einiger Zeit wurde die etwas trübe Diazolösung abfiltriert und je $^1/_4$ Teil derselben zu einer alkalischen Lösung von $^1/_6$ Molekül des entsprechenden Phenols in der Kälte zugegeben.

21. ortho-azobenzolsulfosäure-phenol.



Auf Zusatz der Diazolösung zur alkalischen Phenollösung wurde dieselbe anfags dunkelgelb gefärbt; die freie Säure wurde mittelst Salzsäure als gelber Niederschlag abgeschieden; der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wurde noch ein Mal mit HCL behandelt, abfiltriert, ausgewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert; metallglänzende, violette Schuppen; auf dem Platinspatel erhitzt, zersetzt sich die Verbindung plötzlich und hinterlässt schwarze, sehr leichte Kohle; conc. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe auf; mit Wasser verdünnt bleibt dieselbe klar; in Äther unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser und Alkohol.

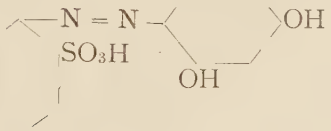
Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.122 gr. Substanz lieferten 11.22 ccm. Stickstoff, gemessen bei 22° t und 736 mm.

II. 0.1373 gr. Substanz lieferten 0.259 gr. CO_2 und 0.057 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12} =	144	51.69%	51.44	—
H_{10} =	10	3.59 »	4.61	—
N_2 =	28	10.07 »	—	10.07
O_4 =	64	23.02 »	—	—
S =	32	11.52 »	—	—
	278	100.—%		

22. ortho-azobenzolsulfosäure-Resorcin.



Beim Vermischen beider Lösungen scheidet sich ein ziegelroter Niederschlag aus; er wurde abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt; umkrystallisiert, bildet der Farbstoff glänzende, violett schimmernde, sehr schöne Blättchen; in Alkohol ist er nicht zu leicht löslich; conc. Schwefelsäure löst ihn mit orangegelber Farbe auf.

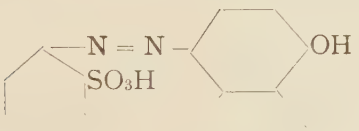
Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1620 gr. Substanz lieferten 13.7 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 735 mm.

II. 0.1721 gr. Substanz lieferten 0.315 gr. CO_2 und 0.0542 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12} =	144	48.98%	49.97	—
H_{10} =	10	3.40 »	3.49	—
N_2 =	28	9.52 »	—	9.55
O_5 =	80	27.21 »		—
S =	32	10.89 »	—	—
	294	100.—%		

23. ortho-azobenzolsulfosäure-α Napthol.



Schon während Zugabe der Diazolösung scheidet sich ein carminroter Niederschlag aus, der bald seine lebhafte Farbe verliert; mit Salzsäure wurde dann die freie Säure isoliert; aus Wasser krystallisiert das ortho-azobenzolsulfosaure-α Napthol in prachtvollen grünen, metallglänzenden Blättchen; conc. Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe auf; auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in schmutzig violett um und der Farbstoff scheidet sich in braunen Flocken aus; in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Äther ist es dagegen unlöslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I 0.14 gr. Substanz lieferten 10.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 21° t und 742 mm.

II. 0.1346 gr. Substanz lieferten 0.2897 gr. CO_2 und 0.0448 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{16} =	192	58.53%	58. 7	—
H_{12} =	12	3.66 »	3.69	—
N_2 =	28	8.54 »	—	8.41
O_4 =	64	19.51 »	—	—
S =	32	9.76 »	—	—
	328	100.- %		

24. ortho-azobenzolsulfosäure-β Napthol.

Die alkalische β Napthollösung schon mit einigen Tropfen der Diazolösung versetzt, scheidet einen ziegelroten Niederschlag aus, dessen Farbe sehr an den bei ortho-azobenzolsulfosaure-Resorcin erhaltenen, erinnert; mit Salzsäure wurde das Natriumsalz zersetzt, abfiltriert, ausgewaschen; aus wässeriger Lösung auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich der Farbstoff in prachtvollen grünen, mellglänzenden Blättchen aus;

auf Zusatz von Ammoniak zu wässeriger Lösung desselben scheidet sich das Ammoniumsalz augenblicklich, als rote schöne Nadeln aus; aus der carminroten schwefelsauren Lösung scheidet Wasser den Farbstoff in kurzer Zeit in Flocken aus; in Äther unlöslich, leicht dagegen in Wasser und Alkohol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.18 gr. Substanz lieferten 13.6 ccm. Stickstoff, gemessen bei 19° t und 749 mm.

II. 0.2219 gr. Substanz lieferten 0.4766 gr. CO_2 und 0.0731 gr. H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{16} =	192	58 53%	58.54	—
H_{12} =	12	3.66 »	3.66	—
N_2	28	8.54 »		8.55
O_1	64	19.51 »	—	—
S =	32	9 76 »	—	—
	328	100.—%		

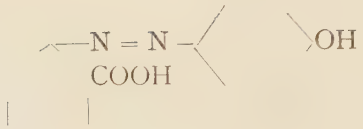
Die Ausfärbungen mit den Sulfoderivaten wurden ebenso, wie bei den Carboxylderivaten angegeben, ausgeführt; da sie aber durchwegs in Wasser löslich sind, wurde der Zusatz von Alkohol unterlassen.

Es hat sich nun folgendes ergeben:

Wenn die Azogruppe in para oder in der meta-Stellung sich zur Sulfo- oder Carboxylgruppe befindet, so sind die sulfonierten Farbstoffe stärker, als die entsprechenden Carboxylaten-Derivate.

Bei den Farbstoffen dagegen, wo die Azogruppe sich in ortho-Stellung zu diesen befindet, ist es schwer zu beurteilen, welcher Farbstoff stärker zieht, wegen zu grossem Unterschiede in der Nuance der analogen Sulfo- und Carboxylderivate.

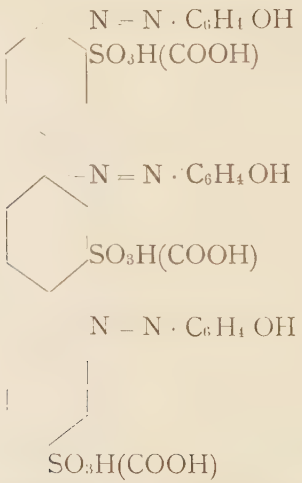
Überhaupt zeigen alle hier untersuchten Farbstoffe der Anthranilsäure einen roten Strich, welcher in ortho-azobenzoesäure-α Napthol



seinen Höhepunkt erreicht; so ist dieser Farbstoff entschieden rot, wie z. B. Crocern-Scharlach 3 B X!

In der Reihe $X \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot R$, wo X Sulfo resp. Carboxylgruppe und R Phenole (Phenol, Resorcin, α Napthol, β Napthol) sind, ist der Phenolfarbstoff am schwächsten (blassgelb), dann folgen Resorcin (orange), β Napthol (dunkel orange) und endlich α Napthol Farbstoff.

In der Reihenfolge:



ist keine Regelmässigkeit in der Stärke derselben aufzufinden, wegen zu grosser Unterschiede in der Nuance derselben, die den Vergleich unmöglich machen, besonders bei den α und β Napthol Farbstoffen.

Da sich ortho-azobenzoesäure-α Napthol so stark von analogen Farbstoffen unterscheidet, wäre es vielleicht nicht unzutreffend demselben eine chinonartige Struktur zuzuschreiben.

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH - N = C_6H_4 = O$$

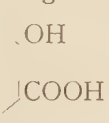
anstatt $\quad COOH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 = N \cdot C_6H_4OH \cdot$

wie es *Zincke* und *Bindewald* (Berl. Ber. 17, 3026) für Azobenzol-α Napthol annehmen. Es wäre interessant zu sehen, ob durch Einwirkung von phenyl-hydrazin-orthocarbonsäure auf α Napthochinon dasselbe Produkt entstehe.

II. Teil.

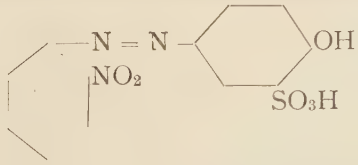
Im Anschluss über das Studium der sulfonierten und carboxylierten Oxyazofarbstoffe, war es von hohem Interesse zu untersuchen, ob die Gruppierung

ebensolche beizenziehende Eigenschaften besitzt, wie die entsprechende Carboxylgruppierung



Es sind ja von R. Nietzki zwei Farbstoffe, Alizaringelb GG und Alizaringelb R dargestellt worden, die diese Eigenschaft dem Vorhandensein der Carboxylgruppe in ortho-Stellung zu Hydroxyl verdanken; es wurden zwei Analogen des Alizaringelb GG und R, sowie orthonitro-azobenzolsalicylsäure und ortho-nitro-azobenzol-ortho-phenolsulfosäure dargestellt; es hat sich nun ergeben, dass die Sulfoderivate keine beizenziehenden Eigenschaften besitzen.

1. orthonitro-azobenzol-orthophenolsulfosäure.



5 gr. orthonitroanilin wurden in 4 Molekülen Salzsäure gelöst und in der Kälte mit Natriumnitrit diazotiert; nach

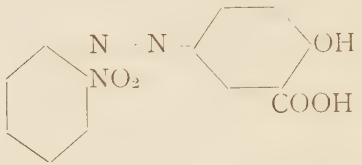
einiger Zeit wurde die klare Diazolösung zur alkalischen Lösung 6.22 gr. orthophenolsulfosäure zugegeben; die freie Säure krystallisiert aus Wasser in gelben Kryställchen.

Stickstoffbestimmung:

0.1002 gr. Substanz lieferten 11.3 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_6S$	Gefunden
N = 13%	N = 13.05

2. orthonitro-azobenzol-salicylsäure.



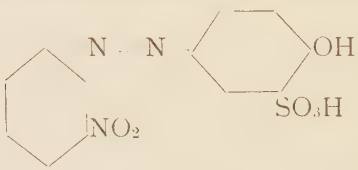
Der Farbstoff bildet gelbe, in Wasser lösliche Nadeln.

Stickstoffbestimmung.

0.1366 gr. Substanz lieferten 15 2 ccm. Stickstoff, gemessen bei 16° t und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_6S$	Gefunden N
N 13%	13.01%

3. metanitro-azobenzol-orthophenolsulfosäure.



5 gr. metanitroanilin wurden in 5 Molekülen Salzsäure gelöst und in der Kälte diazotiert; die Diazolösung wurde dann zu alkalischer Lösung von 6.22 gr. orthophenolsulfosäure zugegeben; der dumpfrote Niederschlag wurde mit Salzsäure behandelt und die erhaltene freie Säure aus Wasser umkrystallisiert; der Farbstoff bildet mikroskopische krystallinische Nadeln.

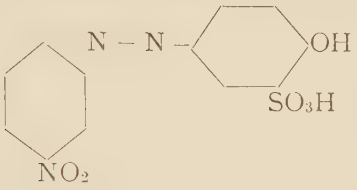
Stickstoffbestimmung.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_6S$	Gefunden
N 13%	N 12.99%

0.2011 gr. Substanz lieferten 23 ccm. Stickstoff, gemessen bei 729 mm. und 13° t.

Natriumsalz bildet orangegelbes Pulver; Barium und Zinksalz ein gelbes Pulver.

4. paranitro-azobenzol-orthophenolsulfosäure.



Auf Zusatz der Diazolösung zur alkalischen Lösung von orthophenolsulfosäure färbt sich die Flüssigkeit zuerst rot, dann entsteht ein roter Niederschlag, welcher immer brauner wird und endlich erhält man einen dicken, dunklen Brei; auf Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in gelb um; der Farbstoff bildet gelbe Nadeln; das saure Natriumsalz bildet orangegefärbte Blättchen; sein neutrales Natriumsalz bildet dunkelgrüne metallglänzende Blättchen.

Stickstoffbestimmung.

0.13 gr. Substanz lieferten 14.8 ccm. Stickstoff, gemessen bei 14° t und 742.5 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_6S$	Gefunden
N = 13%	N = 13.07%

Die Ausfärbungen wurden wie oben angegeben, ausgeführt, wobei sich aber ergab, dass die betreffenden Sulfoderivate keine beizenziehenden Eigenschaften besitzen.

St. v. Kostanechi zeigte, dass man bei Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf para-oxybenzoesäure Benzol-azophenol

$$C_6H_5 N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

bekommt, indem die Azogruppe des Diazobenzolchlorids in para-Stellung zum Hydroxyl eingreift und die Carboxylgruppe eliminiert wird. Wir haben nur para-oxybenzolsulfosäure dargestellt und dieselbe mit ortho, meta und paranitroanilin kopuliert in Säuren und alkalischen (Soda, Ammoniak, Natronlauge) Lösungen. Die Kopulation wurde, ganz wie oben an-

gegeben, ausgeführt. Man hat aber in allen Fällen Produkte erhalten, die mit den aus orthophenolsulfosäure erhaltenen identisch sind, wenigstens in ihren Nuancen und äusseren Eigenschaften. Also auch in diesem Falle wird die in para-Stellung zur Hydroxylgruppe sich befindliche Carboxylgruppe durch die Azogruppe verdrängt. Es bleibt noch übrig die Darstellung der paraoxybenzolsulfosäure anzugeben.

Dieselbe wurde bereits von Völte (A. 164 150) und Senhofer (Berl. Ber. 2. 532) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Paraoxybenzoesäure erhalten. Die Methode wurde insofern modifiziert, dass wir uns rauchender Schwefelsäure bedienten (25% SO_3; 1 Mol. SO_3 pro 1 Mol. para-oxybenzoesäure). Sogar beim Eintragen in sehr kleinen Portionen der paraoxybenzoesäure in rauchende Schwefelsäure, findet eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur statt; anfangs löst sich alles auf, wenn aber mehr als die Hälfte der berechneten Menge paraoxybenzoesäure eingetragen wird, so bildet sich ein dicker Brei; erst beim Erhitzen auf 150—170° erfolgt vollständige Lösung und das Produkt nimmt gelbgrüne Farbe an. Eine Probe der Masse, die in Wasser löslich ist, deutet auf Ende der Reaktion; die Masse wird in Wasser gelöst und mit Äther die zurückgebliebene paraoxybenzoesäure extrahiert; die wässerige Lösung wurde dann mit Ätzbaryt versetzt, der Überschuss desselben mit Kohlensäure gefällt und das Bariumcarbonat abfiltriert. Das Bariumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, so dass es notwendig ist zwei bis drei Mal das abfiltrierte Bariumcarbonat mit Wasser auszukochen, um alles Bariumsalz zu isolieren. Aus Wasser krystallisiert das Bariumsalz in sehr schönen, hellgelben glänzenden Blättchen, die bald matt werden.

Analyse des Bariumsalzes:

I. 0.7449 gr. Substanz (Lufttrocken) verliert bei 160° — 0.111 gr. H_2O.

0.6338 gr. getrockneter Substanz gibt 0.4121 gr. $BaSO_4$ = 0.242 gr. Ba.

II. 1.6928 gr. Substanz (Lufttrocken) verliert bei 160° — 0.2513 gr. H_2O.

1.4415 gr. getrockneter Substanz gibt 0.9349 gr. $BaSO_4$ = 0.549 gr. Ba.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
für $C_6H_3SO_3 \begin{matrix} OH \\ CO_2 \end{matrix} > Ba + 3^1/_2 H_2O$	H_2O – 15·1 %	14·9 %	14·8 %
	Ba – 38·81 »	38·05 »	38·08 »
für $C_6H_3SO_3 \begin{matrix} OH \\ CO_2 \end{matrix} > Ba + 3H_2O$	H_2O – 13·2 %		
	Ba – 38·81 »		

Es kommt dem Bariumsalz folglich die Formel

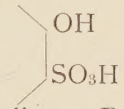
$$C_6H_3 \cdot OH \cdot (SO_3 \cdot COO)Ba + 3^1/_2 H_2O$$

zu. Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat versetzt, vom Bariumcarbonat abfiltriert und die wässerige Lösung des Kaliumsalzes direkt zu Kopulation verwendet.

Schlussfolgerungen.

I. Die sulfonierten Oxyazofarbstoffe sind stärker als die entsprechenden Carboxyl-Derivate, wenn die Azogruppe sich in para oder meta-Stellung zu der Sulfo- resp. Carboxylgruppe befindet. (Bei ortho-Derivaten ist der Vergleich der Stärke, wegen grosser Unterschiede in der Nuance der analogen Produkte nicht möglich)

II. Alle hier untersuchten Derivate der Anthranilsäure besitzen einen ausgeprägten roten Stich, welcher im orthoazobenzoesäure-α Napthol am stärksten hervortritt.

III. Oxyazofarbstoffe mit der Gruppierung 

sind im Gegensatz zu den entsprechenden carboxylierten Derivaten nicht beizenziehend.

IV. Bei der Kopulation der para-oxybenzoesauresulfosäure mit Diazokörpern wird die Carboxylgruppe, die sich in para-Stellung zum Hydroxyl befindet, durch die Azogruppe eliminiert.